

ИК-спектроскопия



История развития



На существование ИК-излучения впервые в научной литературе было указано в 1800 г. Уильямом Гершелем, который для измерения теплового эффекта солнечного света внутри и за пределами видимого спектра использовал стеклянную призму и зачерненный термометр в качестве детектора.

Главный же интерес для Гершеля представляла астрономия, и в дальнейшем он не исследовал „тепловой спектр“.

В течение последующих 80 лет интереса к этому явлению не было, но в период с 1882 по 1900 г. Исследователи совершили быстрое вторжение в ИК-область.

Активность в этой области росла, но только В. Кобленцу своей работой суждено было заложить настоящую основу ИК-спектроскопии.

В своих классических работах, начатых около 1903 г., он исследовал ИК-спектры сотен веществ, как органических, так и неорганических, с такой точностью и полнотой, что многие из его спектров, полученных с призмой из NaCl, остаются полезными и поныне.

Принцип спектроскопии основан на поглощении энергии электромагнитного излучения молекулами вещества. Колебательные переходы и соответствующие им колебательные спектры молекул можно получить при непосредственном поглощении веществом инфракрасного излучения (диапазон волн 2 - 50 мкм). В соответствии с этим колебательная спектроскопия называется инфракрасной (ИК).

Сущность метода

Метод инфракрасной спектроскопии основан на изучении колебательно-вращательных спектров молекул.

Энергию молекулы можно представить в виде суммы трех аддитивных составляющих, связанных: 1) с движением электронов в молекуле, 2) с колебанием образующих молекулу атомов, 3) с вращением молекулы как целого:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}.$$

Каждому виду энергии молекулы отвечает определенная спектральная область. Инфракрасная область спектра соответствует $E_{кол}$ и $E_{вр}$. Вся область делится на ближнюю с диапазоном длин волн 0,76 - 1,5, среднюю – 1,5 – 20 и далекую – 20 – 1000 мкм. Для измерения используют участок длин волн от 1 до 25 мкм ($10\ 000 - 400\text{ см}^{-1}$).

- **ИК-спектроскопия, раздел спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в инфракрасной области спектра**
- И. с. занимается главным образом изучением молекулярных спектров, так как в ИК-области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. В И. с. наиболее широкое распространение получило исследование ИК-спектров поглощения, которые возникают в результате поглощения ИК-излучения при прохождении его через вещество. Это поглощение носит селективный характер и происходит на тех частотах, которые совпадают с некоторыми собственными частотами колебаний атомов в молекулах вещества и с частотами вращения молекул как целого, а в случае кристаллического вещества — с частотами колебаний кристаллической решётки. В результате интенсивность ИК-излучения на этих частотах резко падает — образуются полосы поглощения

При облучении электромагнитным излучением молекула может поглощать фотон света и увеличивать свою энергию на величину энергии фотона. Молекулы высокоизбирательны по отношению к частоте поглощаемого ими излучения. Молекула захватывает фотоны только определенной частоты. Характер поглощения (фотоны какой энергии захватываются веществом) зависит от строения молекулы и может быть измерен с помощью приборов, называемых спектрометрами. Получаемые данные говорят о молекулярном строении вещества.

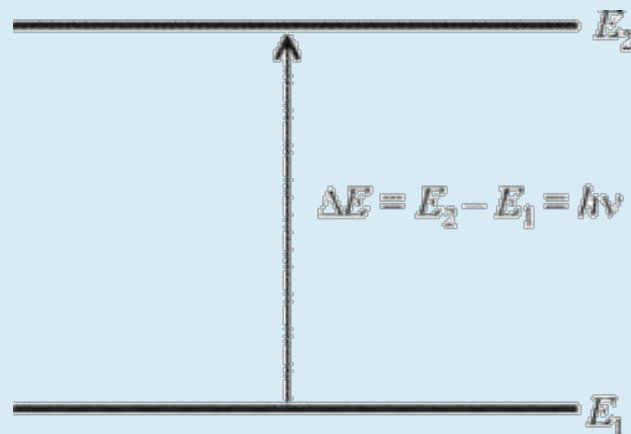
При помещении молекулы в электромагнитное поле поглощение происходит только в случае выполнения условия Бора:

$$\Delta E = E^{II} - E^I = h\nu \quad (1)$$

где E^I - квантовое состояние с более низкой энергией;

E^{II} - квантовое состояние с более высокой энергией;

ν - частота падающего света.



Два энергетических состояния молекулы

- В областях происходят переходы с колебательных и вращательных уровней энергии. Возбуждение колебательных уровней энергии сопровождается изменением вращательного состояния молекулы. Возникающий при этом спектр молекулы называется *вращательно-колебательным*. Частоту колебаний линий вращательно-колебательного спектра можно получить из выражения

$$\nu = (E'_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}) / \hbar + (E'_{\text{вр}} - E_{\text{вр}}) / \hbar$$

Здесь \hbar – постоянная Планка.

В результате наложения малых вращательных квантов на колебательные кванты линии спектра превращаются в *полосы*, представляющие собой группы вращательных линий. Совокупность серий полос, отвечающих переходу молекулы с данного колебательного уровня на соседние, представляет собой *колебательный спектр*. Если переходы сопровождаются поглощением энергии, то спектр носит название *спектра поглощения*.

Число и частоты полос зависят от: 1) числа образующих молекулу атомов, масс атомных ядер, геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации; 2) потенциального поля внутримолекулярных сил.

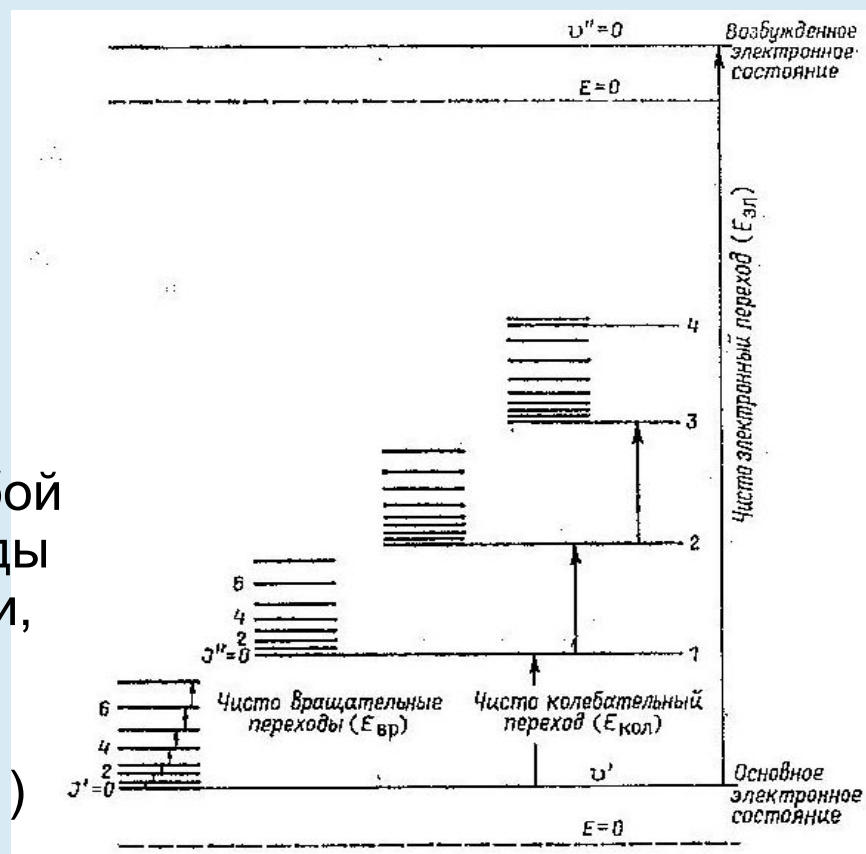


Рис.1 Уровни энергии двухатомной молекулы. v – колебательное квантовое число, J – вращательное квантовое число.

Возбуждение колебательных уровней происходит при облучении молекулы инфракрасными лучами. На основе положений квантовой механической теории уравнение энергии колебательных состояний, например двухатомной молекулы, имеет вид

$$E = h \cdot c \cdot \nu^* (\nu + 1/2),$$

где $\nu = 0, 1, 2, \dots$; c – скорость света. Амплитуды колебания в двух- и многоатомных молекулах малы вследствие сравнительно больших масс колеблющихся атомов, поэтому с хорошей степенью приближения можно считать, что колебания совершаются по закону гармонического осциллятора, для которого возможны переходы с изменением квантового числа ν на ± 1 .

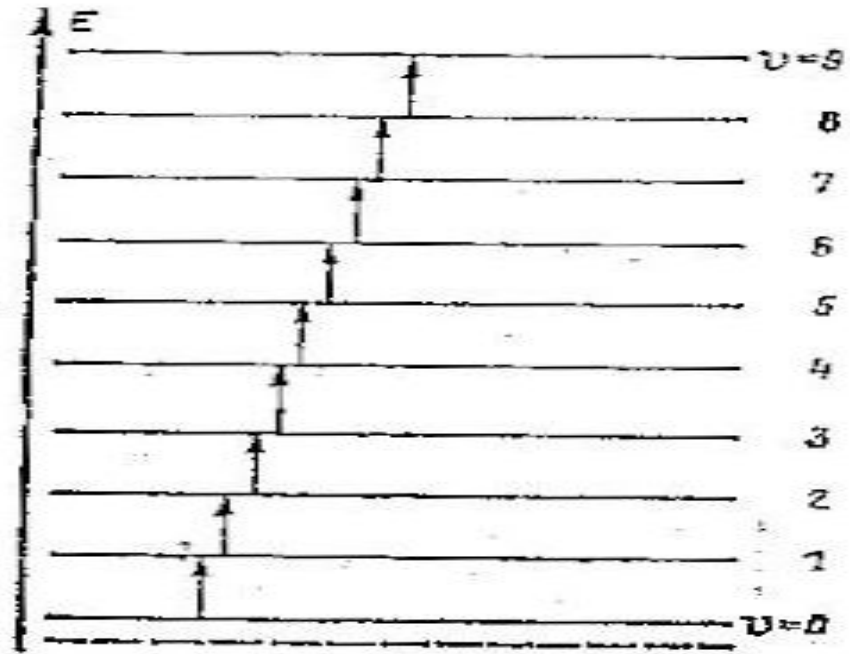


Рис.2 Уровни энергии гармонического осциллятора (разрешенные переходы).

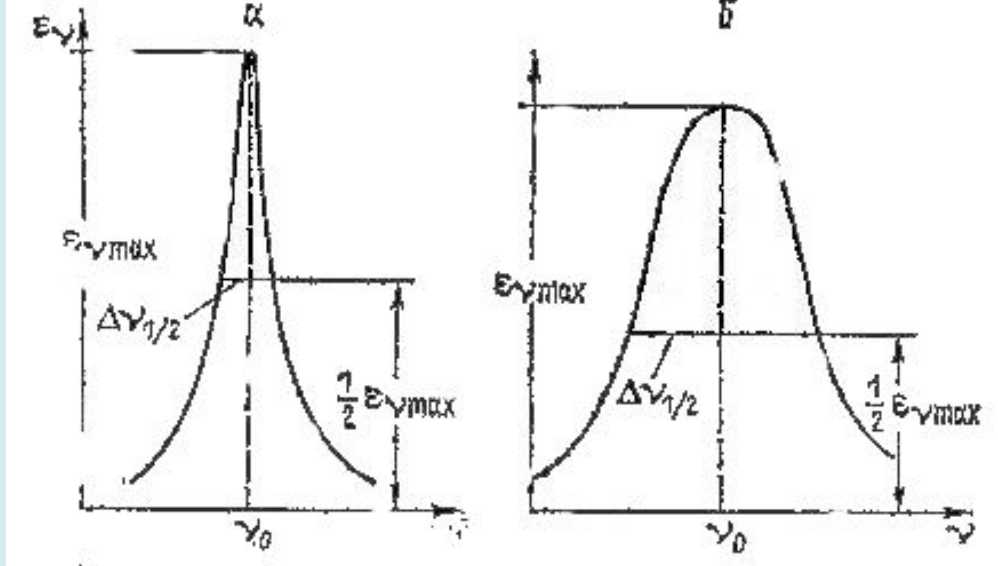
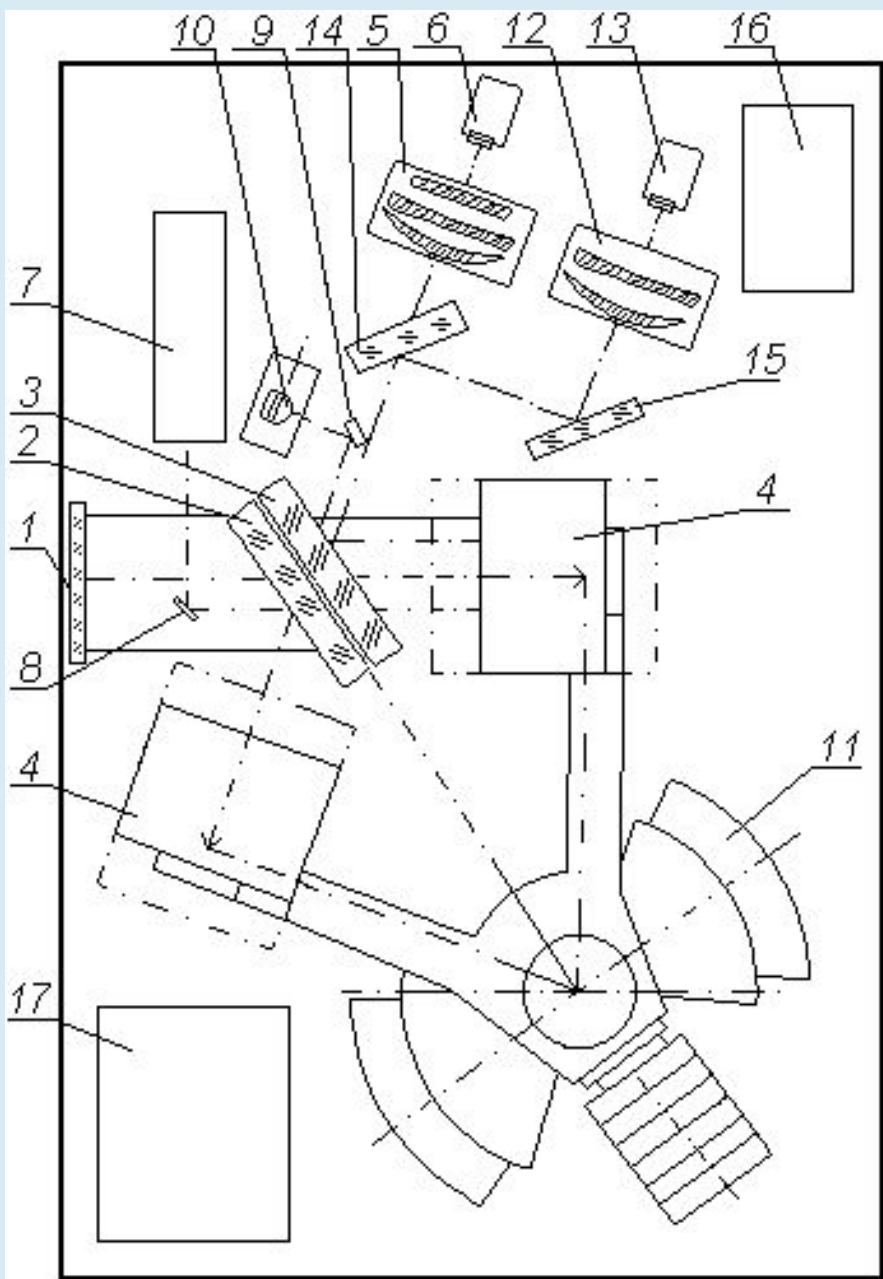


Рис.4 Графическое изображение величин, характеризующих форму и интенсивность инфракрасной полосы поглощения.
а - истинная полоса поглощения, б – уширение полосы.

Интенсивность полосы поглощения характеризуется либо ее интегральной интенсивностью, либо полушириной. Величина, имеющая физический смысл энергии, соответствующая поглощению в данной колебательной полосе, является интегралом по контуру полосы и называется *интегральной интенсивностью поглощения*. Она равна площади, которую огибает кривая поглощения. *Полуширина поглощения* $\Delta \nu_{1/2}$ – значение ширины полосы между точками на кривой, соответствующими половине максимальной интенсивности.

Распределение интенсивностей в спектре определяется электрическими свойствами молекул – электрическим дипольным моментом и поляризуемостью, а также их изменением в процессе колебаний.

Оптическая схема Инфракрасного фурье -спектрометра.



1. входное окно
2. Светоделитель
3. Компенсатор
4. Угловой отражатель
- 5 и 12. Объективы
6. Приемник
7. Источника света (Референтный канал)
- 8 и 9. Зеркала
10. Приемник референтного канала
11. Электромагнитный привод
13. Приемник
14. Дихроичная пластинка
15. Зеркало
16. Предусилитель аналоговых сигналов
17. Аналого-цифровой преобразователь

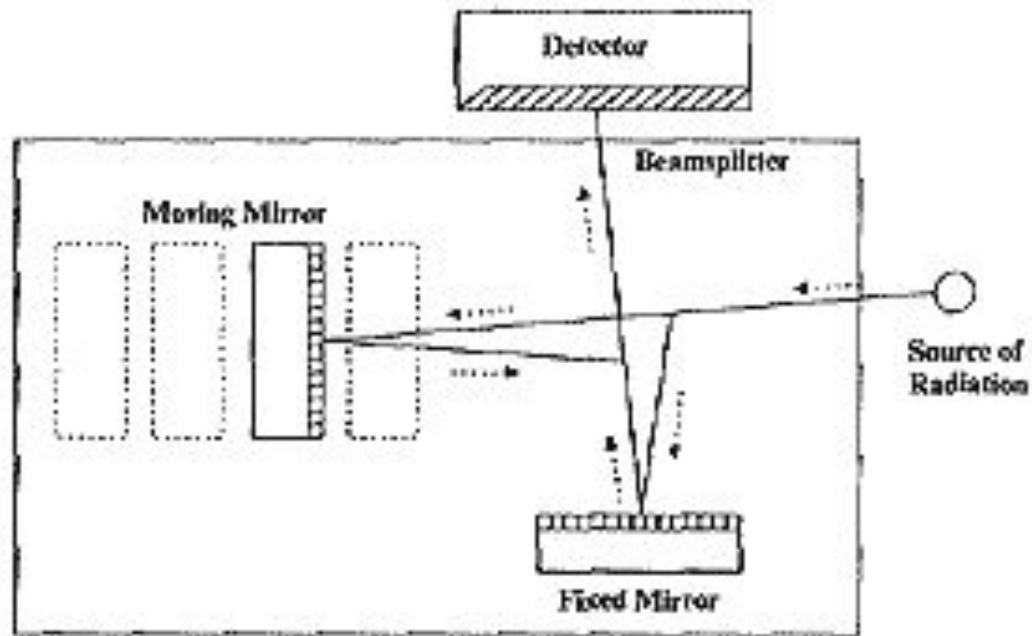
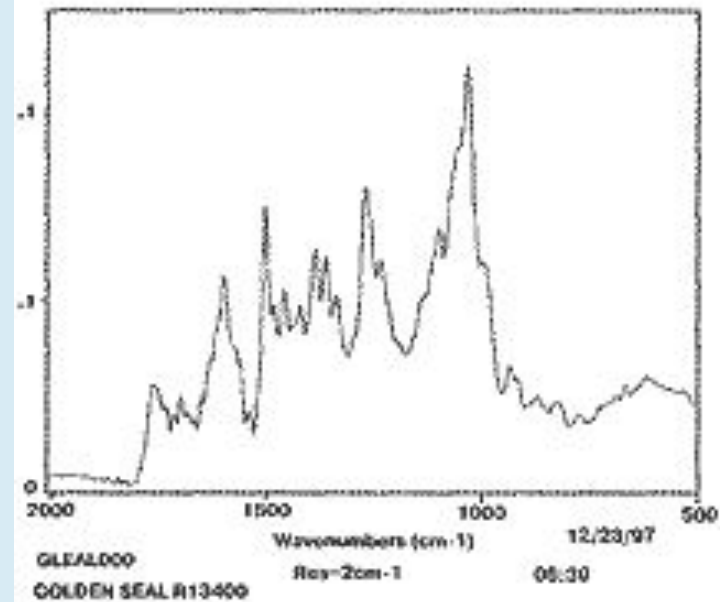


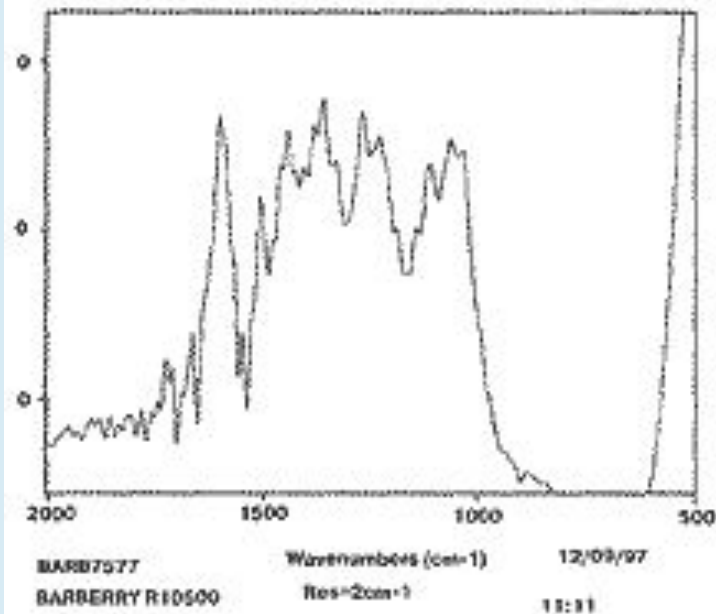
Схема спектрометра

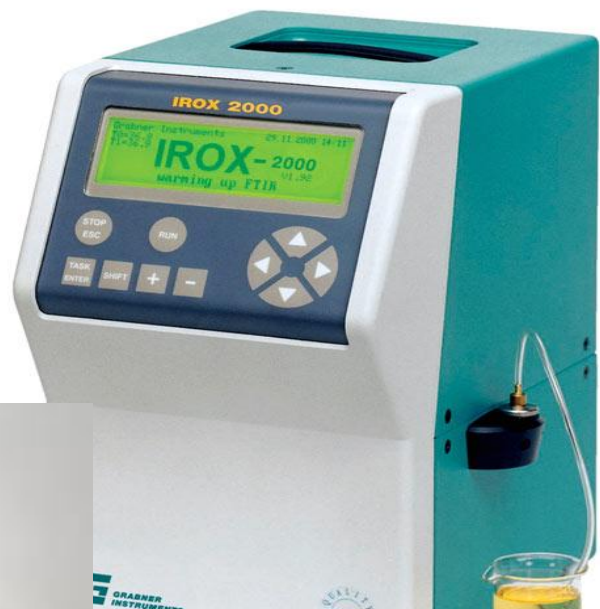


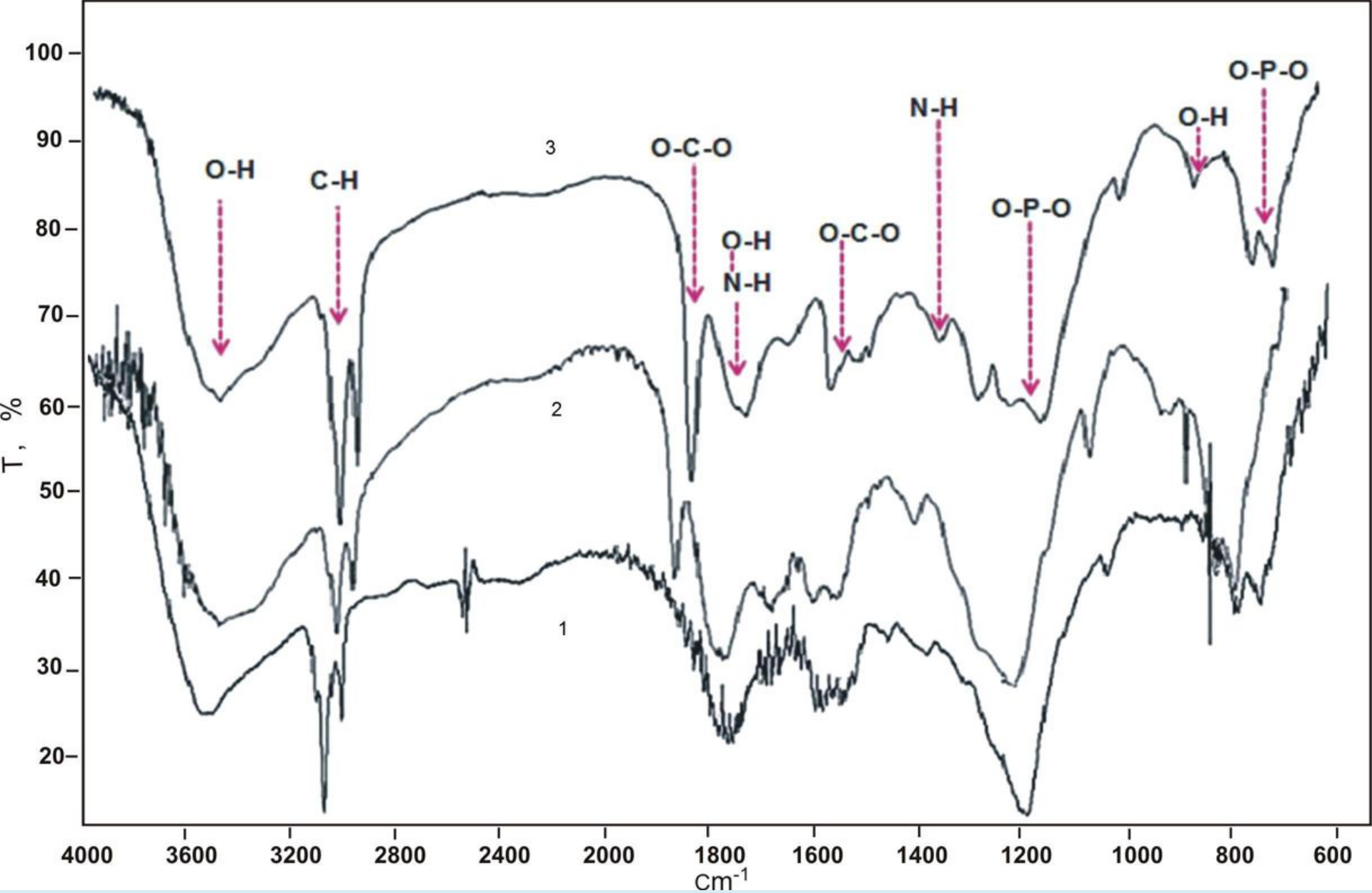
золотой корень



барбарис







ИК - спектр

Применение ИК спектроскопии

И. с. находит применение в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и непосредственно живых клеток. Быстродействующие спектрометры позволяют получать спектры поглощения за доли секунды и используются при изучении быстропротекающих химических реакций. С помощью специальных зеркальных микроприставок можно получать спектры поглощения очень малых объектов, что представляет интерес для биологии и минералогии. И. с. играет большую роль в создании и изучении молекулярных оптических квантовых генераторов, излучение которых лежит в инфракрасной области спектра. Методами И. с. наиболее широко исследуются ближняя и средняя области ИК-спектра, для чего изготавливается большое число разнообразных (главным образом двухлучевых) спектрометров. Далёкая ИК-область освоена несколько меньше, но исследование ИК-спектров в этой области также представляет большой интерес, так как в ней, кроме чисто вращательных спектров молекул, расположены спектры частот колебаний кристаллических решёток полупроводников, межмолекулярных колебаний и др.

Основные области применения спектрометра ФСМ:

Химия и нефтехимия: Анализ сырья и продуктов органического синтеза. Структурно-групповой и фракционный состав нефтепродуктов, контроль содержания бензола. Анализ топлив: эфиры, спирты, ароматика, октановое число

Полимеры: Анализ сополимеров, идентификация полимерных композиций. Анализ модифицирующих добавок: пластификаторы, антиоксиданты

Газовый анализ: Анализ многокомпонентных газовых смесей. Контроль качества продукции газовой промышленности, анализ состава и влажности природного газ

Биотехнология и фармацевтика: Определение подлинности субстанций по ИК-стандартам. Контроль качества лекарственных форм и сырья

Экологический контроль: Определение нефтепродуктов в воде и почве. Контроль атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и выбросов промышленных предприятий